

THESES

présentées à la

FACULTE des SCIENCES de NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

Gérard POIRSON

Licencié ès-Sciences

1ère thèse : Contribution à l'étude de la désagrégation
des briques réfractaires de cuves de hauts-
fourneaux par l'oxyde de carbone.

2ème thèse : Structure et composition chimique des argiles

Soutenues le 23 Juin 1964 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. AUBRY	Président
	R. FAIVRE	} Examineurs
	R. GIBERT	
	J. BARON	

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

T H E S E S

PRESENTEES A LA FACULTE DES SCIENCES DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY

par

Gérard POIRSON

Licencié ès-Sciences

1ère thèse : Contribution à l'étude de la désagrégation des briques
réfractaires de cuves de hauts-fourneaux par l'oxyde de carbone.

2ème thèse : Structure et composition chimique des argiles

Soutenues le 23 Juin 1964 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. AUBRY	Président
	R. FAIVRE	} Examineurs
	R. GIBERT	
	J. BARON	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555810_0037

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION.

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICKORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - Le MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALIER - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART - PIERRET.

PROFESSEURS

MM.

URION	Chimie biologique	SCHWARTZ	Exploit. minière
DELSARTE	Analyse supérieure	GAYET	Physiologie
ROUBAULT	Géologie	MANGENOT	Phytopathologie
VEILLET	Biologie animale	MALAPRADE	Chimie
ECHEVIN	Botanique	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	BONVALET	Mécanique physique
BIZETTE	Physique	Mme ROIZEN	Physique
GUILLIEN	Electronique	KERN	Minéralogie
GIBERT	Chimie physique	BASTICK	Chimie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	DUCHAUFOR	Pédologie
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie ind.orga.
NICLAUSE	Chimie	GARNIER	Agronomie
FAIVRE	Physique appliquée	WEPPE	Minéralogie appli.
AUBRY	Chimie minérale	BERNARD	Géologie appliquée
DUVAL	Chimie	CERF	M.M.P.
COPPENS	Radiogéologie	CHAMPIER	Physique
FRUHLING	Physique	REGNIER	Physico-chimie
SUHNER	Physique expérimentale	GAY	Chimie biologique
HILLY	Géologie	WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	CONDE	Zoologie
CHAPON	Chimie biologique	STEPHAN	Zoologie
HEROLD	Chimie industrielle	EYMARD	Cal. Dif. et Int.
		LEVISALLES	Chimie organique.

MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.

GOSSE	Génie chimique	Mme HERVE	Math. (propédeutique)
ROCCI	Géologie	AUROUZE	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie	MARI	Chimie I.S.I.N.
PLAN	Mécanique physique	LAFON	Physique I.S.I.N.
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. Epinal	FELDEN	Phy.Théor. & Nucl.
GUDEFIN	Physique	FLECHON	M.P.C. Epinal
HORN	Physique	VIGNES	Physique (Mines)
FRENTZ	Biologie animale	Mlle HUET	Math. (S.P.C.N.)
		DEVIOT	Physique

SECRÉTAIRE PRINCIPAL : C. CARON

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A MA FEMME

Témoignage de profonde affection

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J. AUBRY

Doyen de la Faculté des Sciences
de NANCY

Hommage respectueux et reconnaissant.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur Jacques AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences. Nous sommes heureux d'assurer à notre Maître, notre profonde reconnaissance pour les nombreux encouragements et conseils qu'il n'a jamais cessé de nous prodiguer.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur le Professeur R. FAIVRE d'avoir bien voulu nous proposer notre second sujet et accepter de faire partie de notre jury.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur le Professeur R. GIBERT pour avoir accepté de faire partie de notre jury.

Nous remercions très vivement Monsieur Jean BARON qui a mis à notre disposition les Laboratoires de Réfractaires et Minerais, et n'a jamais cessé de nous prodiguer de nombreux encouragements.

Nous tenons à remercier tout particulièrement, Monsieur R. TERREL, Président du Conseil d'Administration des Laboratoires de Réfractaires et Minerais, ainsi que le personnel de ces Laboratoires, en particulier, Mademoiselle SCHOENDOERFFER pour les conseils éclairés qu'elle nous a donnés, et Messieurs THIERY et LELIEUR, pour l'aide apportée dans l'analyse chimique.

Nous remercions également Monsieur le Professeur R. KERN pour l'aide qu'il nous a si obligeamment accordée.

Nous remercions Monsieur H. de la ROCHE, Sous Directeur du Centre du C. N. R. S. de VANDOEUVRE, pour nous avoir permis de travailler dans ses Laboratoires.

Nous adressons nos remerciements à Messieurs les Professeurs J. BOLFA et M. WEPPE.

Nous tenons à remercier Monsieur MONTEIL, Directeur Administratif de l'I. R. SID, membre du Conseil d'Administration des Laboratoires de Réfractaires et Minerais, qui nous a donné toutes les facilités pour les essais effectués à la station de MAIZIERES LES METZ, dans le service de Monsieur JAVELLE et pour la visite à SAINT GERMAIN EN LAYE auprès de Monsieur PHILIBERT.

Nous remercions la Société Générale des Produits Réfractaires en particulier, son Directeur Général Honoraire, Monsieur Y. LETORT, qui nous a permis d'effectuer quelques essais dans l'usine de SEZANNE, dirigée par Monsieur VERNET, et de visiter, en compagnie de Monsieur DEFOUR, les carrières d'argiles dans lesquelles nous avons pû prélever des échantillons.

Nos remerciements s'adressent également à la Société Française de Céramique, en particulier à Monsieur LECRIVAIN, pour les échanges de vues fructueuses et à Monsieur REY, Président de la Commission " Corrosion " de la Société Française de Céramique.

TABLE DES MATIERES

	pages
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u>	
Détection et détermination des oxydes réductibles et du fer métallique présents dans un réfractaire de cuves de hauts fourneaux.	
<u>Chapitre I</u> : Différents réfractaires de cuves de hauts fourneaux étudiés dans ce travail	7
<u>Chapitre II</u> : Identification des oxydes de fer libres et du fer métallique présents dans un réfractaire de cuves de hauts fourneaux	9
<u>Chapitre III</u> : Détermination du fer métallique dans un produit réfractaire de cuves de hauts fourneaux	16
<u>Chapitre IV</u> : Détermination des oxydes de fer libres dans un réfractaire de cuves de hauts fourneaux	22
<u>Chapitre V</u> : Conclusions	28
<u>DEUXIEME PARTIE</u>	
Inhibition de la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone dans un réfractaire de cuves de hauts fourneaux.	
<u>Introduction</u>	29
<u>Chapitre I</u> : Rôle de l'atmosphère de recuit	30
<u>Chapitre II</u> : Recherche d'agents chimiques inhibiteurs de la décomposition de l'oxyde de carbone dans un réfractaire de cuves de hauts fourneaux	35
<u>Chapitre III</u> : Conclusions	39

TROISIEME PARTIE

Sensibilisation de produits réfractaires argileux
de cuves de hauts fourneaux

Introduction 40

Chapitre I : Essais de laboratoire 41

Chapitre II : Essais industriels 43

Chapitre III : Conclusions 47

CONCLUSIONS GENERALES 48

Annexe I

Bibliographie

INTRODUCTION GENERALE

On sait depuis longtemps que la dissociation de l'oxyde de carbone selon la réaction :



peut se produire à l'intérieur même des briques réfractaires de cuves de hauts-fourneaux, en entraînant la désagrégation de ces briques et par conséquent la destruction rapide du revêtement.

Cette réaction de décomposition de l'oxyde de carbone est connue sous le nom de réaction de BELL (1) ou de BOUDOUARD (2).

Les catalyseurs susceptibles de provoquer la décomposition de l'oxyde de carbone entre 400 et 600°C sont les métaux Fe, Co, Ni et leurs composés réductibles dans ce domaine de températures.

De nombreux auteurs se sont intéressés à ce problème, et la majorité s'accorde à reconnaître qu'elle débute avant 400°C. Nous avons dans ce domaine de température superposition de cette réaction de décomposition et de la réaction complexe de carburation du métal.

En effet, l'oxyde de carbone réagit avec le Fer, dès 150°C, pour donner un carbure de structure hexagonale et de formule Fe_2C , comme l'a montré EMETT (3)

Entre 200 et 450°C, apparait un autre carbure, le carbure de HAGG (4). En 1958, FAIVRE et MARION (5) ont montré sa composition variable (non stoechiométrie) et lui ont attribué la formule $\text{Fe}_3\text{C}_{1+x}$

Plus récemment, SÉNATEUR et FRUCHARD montrent qu'il était isomorphe de Mn_5C_2 (6)

Enfin, la cémentite apparait au delà de 400°C. Elle fut étudiée par JACK (7) et HENDRICKS (8).

Depuis quelques temps, une autre phase fut signalée ainsi que des solutions solides entre ces composés finis (9 et 10).

Le mécanisme de la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone n'est pas encore nettement établi.

BAUKLOH (11) et CHATTERJEE (12), pensent que le fer catalysent la réaction, alors que la cémentite ne joue aucun rôle.

DAVIS, SLAWSON et RIGBY (13) et TUTIYA (14) confirment le rôle possible du carbure Fe_2C .

TAYLOR (15) en étudiant la catalyse sur des oxydes de fer, localise les centres actifs à l'interface fer - oxydes de fer. Il insiste sur le rôle de l'histoire antérieure de l'échantillon.

KEHRER et LEIDHEISER (16) montrent que la décomposition a lieu sur les plans cristallins d'indices élevés, tels que (321-432 et 431).

En 1957, DAVIS, SLAWSON et RIGBY (17) donnent un mécanisme de croissance des fils de carbone (figure 1). Le catalyseur se trouve transporté à l'extrémité du fil de carbone. Ils montrent les différentes formes de carbone.

En 1952, RADUSKHEVICH et LUK'YANOVICH (18) ont déjà montré quelques unes des formes de carbone.

En 1959, WALKER , RAKZAWSHI et IMPERIAL (19) constatent qu'une précarburation du catalyseur vers 360°C augmente la vitesse de décomposition de l'oxyde de carbone, mais que la transformation des carbures instables en cémentite provoque un vieillissement du catalyseur, donc une diminution de sa réactivité.

OLMER (20) pense que le mécanisme de décomposition débute par un phénomène d'adsorption de l'oxyde de carbone.

BAHR et JESSEN (21) suposent que les centres actifs se développent à la limite des phases $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{C}$.

HUI (22) dans sa thèse confirme l'existence de centres actifs à partir desquels le carbone diffuse.

FLEUREAU (23) et BAUKLOH et HIEBER (loc. cit.) expliquent l'apparence de la réaction auto catalytique provoquée non par le carbone, mais par la diffusion du carbone dans le réseau du fer. Le carbone arrache ainsi des morceaux de catalyseurs, le disperse et ainsi augmente sa surface active.

En 1960, SCHENCK et MASCHLANKA (24) confirment que le fer non encore carburé ne catalyse pas.

Tout récemment, SCHMITT (25) a fait une étude des formes de carbone signalées par RIGBY.

Quelque soit le mécanisme propre de la dissociation, l'oxyde de carbone peut diffuser à l'intérieur des briques de cuves de hauts-fourneaux et être dissocié à des températures comprises entre 400°C et 600°C au contact du fer métallique et des oxydes de fer facilement réductibles.

De nombreux auteurs ont étudié ce phénomène de destruction des briques de cuves de hauts-fourneaux.

HOWIE et MACKENZIE (26) indiquent le rôle joué par l'oxyde ferrique dans la décomposition de l'oxyde de carbone. En effet, l'addition de l'oxyde ferrique dans des briques de carbone rend celles-ci sensibles à l'oxyde de carbone.

Y. LETORT (27) pense que l'oxyde ferrique libre est le catalyseur. Lorsque ce dernier est combiné ou dissous, il devient inactif.

DAVIS, SLAWSON et RIGBY (loc. cit.) étudient l'action de l'oxyde de carbone sur de l'oxyde ferrique dans des briques de hauts-fourneaux.

En 1957, Mademoiselle SCHOENDOERFFER, et Y. LETORT (28) étudient la désagrégation des argiles réfractaires par dépôt expansif de carbone dû à la dissociation de l'oxyde de carbone au contact d'éléments ferrugineux.

Au stade industriel, une étude de longue durée est entreprise par Mademoiselle HALM (29) et Mademoiselle SCHOENDOERFFER (30) sur le comportement des cuves de hauts-fourneaux.

Cette décomposition catalytique de l'oxyde de carbone étant une des causes majeures de la destruction des cuves de hauts-fourneaux, il est nécessaire de savoir si un échantillon est sensible ou non à l'oxyde de carbone.

Le principe de l'essai tel qu'il est réalisé actuellement en FRANCE est le suivant : une éprouvette cylindrique de 35 mm de diamètre, et 50 mm de longueur prélevée dans une brique réfractaire est placée dans un four chauffé à $450^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. dans lequel circule un courant d'oxyde de carbone purifié. La durée de l'essai est de 100 heures. Si au bout de ce temps l'éprouvette est intacte, l'échantillon est dit insensible, si l'éprouvette est plus ou moins détruite, l'échantillon est dit sensible à l'oxyde de carbone.

Afin de détruire les catalyseurs ferrugineux, les fabricants ont été conduits à assurer la cuisson de leur produit à des températures élevées de l'ordre de 1450 à 1500°C. Il en résulte une amélioration de la qualité, mais pourtant on constate encore de nombreux cas où les briques neuves présentent une certaine sensibilité à l'oxyde de carbone.

Nous avons recherché et mis en évidence les oxydes réductibles et même du fer métallique dans les réfractaires neufs et nous avons abordé la question du dosage de ces catalyseurs de décomposition de l'oxyde de carbone.

Nous avons ensuite recherché un moyen d'inhiber cette réaction en faisant disparaître les catalyseurs.

Nous avons également fait des essais synthétiques en contaminant des réfractaires.

Ce travail ne correspond qu'à l'étude de réfractaires neufs. Les réfractaires usagés peuvent présenter des centres catalytiques provoqués par des dépôts de fer formés pendant le fonctionnement du haut-fourneau par l'intermédiaire de produits gazeux.

Notre travail comporte trois parties :

PREMIERE PARTIE

Détection et détermination des oxydes réductibles et du fer métallique présents dans un réfractaire de cuves de hauts-fourneaux.

DEUXIEME PARTIE

Inhibition de la réaction de décomposition de l'oxyde de carbone dans un réfractaire.

TROISIEME PARTIE

Sensibilisation d'un réfractaire argileux.

PREMIERE PARTIE

Détection et détermination des oxydes réductibles
et du fer métallique présents dans un réfractaire
de cuves de hauts-fourneaux

INTRODUCTION

Le premier but de notre étude fut de mettre en évidence les oxydes libres et le fer métallique présents dans un produit réfractaire de cuves de hauts-fourneaux. Ceci nécessita la mise au point de techniques qui sont décrites dans cette première partie.

Ce fer métallique présent dans un réfractaire non usagé provient des corps broyants utilisés pour le broyage de la chamotte, en particulier pour la préparation de "l'impalpable" (x).

Les oxydes libres proviennent soit de l'oxydation du fer métallique apporté par les éléments broyants soit de la pyrite ou de l'hématite que peuvent renfermer certaines argiles.

Au cours de la cuisson, une partie seulement de ce fer peut se combiner aux éléments majeurs du réfractaire, c'est à dire à la silice et à l'alumine, car l'atmosphère du four n'est pas en général favorable pour la combinaison de ces éléments, et de toute façon les réactions de combinaison sont lentes dans des mélanges hétérogènes où les surfaces de contact sont réduites.

(x). - L'impalpable est constitué des particules les plus fines de la chamotte. La grosseur maximale des grains est de 200 microns. Bien entendu, la dimension de ces grains varie d'une usine à l'autre.

CHAPITRE I

DIFFERENTS REFRACTAIRES DE CUVES DE HAUTS-FOURNEAUX ETUDIES DANS CE TRAVAIL

Au cours de cette étude, nous avons travaillé sur différents produits réfractaires.

A) Produits Silico-Argileux

La teneur en alumine plus titane doit être inférieure à 32%.
Echantillon 5 952 (S)

B) Produits Argileux

La teneur en alumine plus titane doit être comprise entre 32 et 46%.

- 32-35%	5 953 (S) - 5 944 (I)
- 35-39%	5 954(S)
- 39-42%	7 586 (S) - 6 259 (I) - 7 243 (S)
- 42-46%	Briques de kaolin (I)
	5 955 (S) - 6 182 (S) - 6 184 (S)
	8 100 (I) - 5948 (I) - 5 950

C) Produits à haute teneur en alumine

a) groupe II

La teneur en alumine plus titane doit être comprise entre 46 et 58%

5 946 (S) - 5 947 (S)

b) groupe I

La teneur en alumine plus titane doit être supérieure à 58%.

Briques de sillimanite (I)

Les analyses chimiques des diverses catégories sont données dans les tableaux I - II - III. La méthode d'analyse chimique est donnée dans l'annexe I.

Remarque I

S = brique sensible à l'oxyde de carbone

I = brique insensible à l'oxyde de carbone

Remarque II

Il n'existe aucune différence du point de vue composition chimique globale entre les briques sensibles et insensibles à l'oxyde de carbone.

CHAPITRE II

Identification des oxydes réductibles et du fer métallique
présents dans un réfractaire de cuves de hauts-fourneaux.

Les catalyseurs présents dans un réfractaire de cuves de
hauts-fourneaux peuvent être :

- soit le fer métallique
- soit les oxydes de fer libres facilement réductibles tels que
l'hématite et la magnétite.

Avant de les déterminer quantitativement, nous avons essayé
de les mettre en évidence. Pour cela nous avons utilisé plusieurs
techniques :

- examen au microscope de lames minces
- examen de surfaces polies ou planes
- analyses qualitatives aux rayons X

I. - EXAMEN AU MICROSCOPE DE LAMES MINCES

Toutes les lames minces examinées sont préparées dans un laboratoire spécialisé (Cristalleries DAUM).

Cette préparation demande des soins particuliers, car le produit est très dur et très hétérogène. Il est donc nécessaire d'indurer l'échantillon soit à l'aide d'une résine synthétique à froid, soit à l'aide de baume de Canada à chaud.

1- Résultats expérimentaux

A) Hématite

Lorsque nous examinons une lame mince d'une brique particulièrement sensible à l'oxyde de carbone, nous constatons la présence de nombreux nodules d'hématite.

En lumière polarisée transmise, ces nodules sont rouge sang. Ils possèdent un léger pléochroïsme. Si la lame est un peu trop épaisse, ils sont opaques.

En lumière réfléchie, ils ont un aspect métallique.

Bien souvent la lame mince est constellée de ces tâches rouges. Lors de l'essai à l'oxyde de carbone, ces points d'hématite seront les générateurs de carbone. La brique sera alors pulvérisée.

Dans d'autres cas, les nodules sont plus gros et mieux localisés. La brique sera alors désagrégée en plusieurs morceaux lors de l'essai à l'oxyde de carbone.

Dans les deux cas, nous apercevons une multitude de points rouges minuscules qui partent de ces nodules. Nous obtenons alors un dégradé du rouge sang à l'orange. Bien souvent, nous obtenons une variation de teinte identique dans des cristaux sans toutefois observer les grains d'hématite.

Dans les échantillons insensibles à l'oxyde de carbone, nous n'avons pas pu mettre en évidence ces grains d'hématite.

B) Magnétite

Dans la majorité des cas, nous observons également la présence de magnétite.

En lumière réfléchie, elle est noire; en lumière polarisée transmise, elle est opaque.

Cette magnétite est toujours associée à l'hématite.

2. - Conclusions

L'observation de lames minces de briques de réfractaires sensibles à l'oxyde de carbone nous a permis de détecter seulement deux catalyseurs :

- hématite et magnétite -

Le fer métallique n'est pas observable.

Nous avons pu également voir la diffusion du fer trivalent dans le produit réfractaire.

II. - EXAMEN DE SURFACES POLIES OU PLANES

1. - Préparation des surfaces

Les surfaces polies furent préparées dans les Laboratoires de Monsieur le Professeur WEPPE.

De petits prismes de produits réfractaires sont découpés à la scie diamantée et après séchage à l'étuve à 105°C, sont indurés avec une résine synthétique (araldite). Ils sont ensuite polis au carbure de silicium, puis nettoyés à l'oxyde de chrome. (Cet oxyde de chrome donne une coloration verdâtre à la préparation).

Pour la détection des divers catalyseurs, il n'est pas nécessaire de polir parfaitement les échantillons surtout lorsqu'on fait des attaques sélectives.

2. - Résultats expérimentaux

A) Hématite

Les résultats sont identiques aux précédents. Nous constatons la présence de noyaux d'hématite et le phénomène de diffusion du fer trivalent.

En lumière polarisée, les grains d'hématite apparaissent rouges.

Si nous déplaçons la pointe d'une aiguille très fine sur un noyau d'hématite, nous obtenons une poudre brun rouge.

B) Magnétite

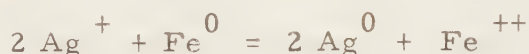
On aperçoit également associée à l'hématite, la magnétite. Elle se caractérise par son aspect foncé.

C) Fer Métallique

Nous le mettons en évidence en faisant des attaques sélectives. Trois réactifs sont utilisés pour la détection du fer métallique.

a) réactif au thiocynoargentate d'ammonium (MARION - AUBRY)

Le fer métallique est dissous sélectivement par ce réactif suivant la réaction :



(la composition de ce réactif sera donnée dans le chapitre suivant)

A l'emplacement du fer métallique, nous observons l'apparition d'un cristal d'argent dendritique. Ce cristal d'argent est jaunâtre.

Pour détecter la présence de fer métallique, il suffit de placer une ou deux gouttes de réactif sur l'endroit suspect et d'attendre l'apparition des cristaux d'argent. Malheureusement, dans bien des cas il est difficile de voir ce cristal, car sa couleur est sensiblement la même en lumière réfléchie que celle de l'échantillon.

Nous avons donc essayé d'améliorer cette méthode en augmentant le contraste par l'addition d'un réactif organique spécifique du fer ferreux.

b) réactif au thiocynoargentate d'ammonium avec un peu d'orthophénanthroline.

Lors de l'attaque du fer métallique par ce réactif, nous avons formation de fer ferreux qui réagira avec l'orthophénanthroline pour donner un complexe rougâtre. A l'emplacement du cristal de fer, nous avons apparition d'une tâche rouge.

c) solution alcoolique de chlorure mercurique et de salicylate de sodium (PERROT - Communication à la Société Chimique -)

La composition exacte de ce réactif sera donnée dans le chapitre suivant.

Cette solution réactive dissout sélectivement le fer métallique en donnant un complexe brun rouge.

A l'emplacement d'un cristal de fer métallique, nous observons la formation d'une tâche brun rouge.

Remarque I

La réaction précédente est plus rapide lorsqu'on porte l'échantillon aux environs de 80°C.

Remarque II

Ces trois réactifs peuvent être utilisés pour la détection de fer métallique dans une poudre. La brique sera alors broyée dans un broyeur d'agate afin d'éviter toute contamination métallique.

D) Oxydes de fer réductibles en fer métallique

Nous avons essayé de réduire ces oxydes de fer libres en fer métallique par de l'oxyde de carbone pur et par une atmosphère oxydo-réductrice hydrogène vapeur d'eau.

Après réduction, nous vérifions par un réactif sélectif du fer métallique et des carbures de fer leur présence.

Ceci nous a permis de montrer que les oxydes de fer catalysant la décomposition de l'oxyde de carbone sont libres car les oxydes combinés ne sont pas réductibles dans les conditions opératoires soit pour une raison cinétique (oxyde de carbone pur) soit pour des raisons thermodynamiques (composition du mélange hydrogène vapeur d'eau).

a) réduction par l'oxyde de carbone

La réduction s'effectue à 480°C par de l'oxyde de carbone purifié.

Le temps de réduction est faible, une à deux heures ; ceci afin d'éviter les dépôts importants du carbone. Après une trempe sous oxyde de carbone, nous avons vérifié par un réactif spécifique du fer métallique et des carbures leur présence dans les endroits pollués de carbone.

b) réduction en atmosphère oxydo-réductrice hydrogène
vapeur d'eau . (70 % d'hydrogène)

La réduction sélective s'effectue aux environs de 1000°C.

Le temps de réduction est très faible, une à deux heures, car nous aurons pour des réductions plus longues combinaison des oxydes libres avec les éléments majeurs de la brique.

Après trempe sous azote, nous avons vérifié la présence de fer métallique. Il est à noter qu'une partie seulement s'est réduite à l'état métallique. La majeure partie des oxydes libres s'est combinée à la silice et à l'alumine.

3. - Conclusions

L'examen de surfaces polies ou planes de briques réfractaires sensibles à l'oxyde de carbone nous a permis de mettre en évidence trois catalyseurs de décomposition de l'oxyde de carbone.

Hématite - Magnétite - Fer Métallique.

Nous avons vérifié que ces oxydes de fer étaient libres et qu'ils catalysaient bien la réaction de décomposition de l'oxyde de carbone.

III. - ANALYSES CHIMIQUES ET SPECTRALES AUX RAYONS X DES
INCLUSIONS.

Au cours de notre étude, nous avons essayé de prélever dans les briques réfractaires les inclusions catalysantes.

Dans la majeure partie des cas, l'opération est délicate car d'une part l'inclusion est petite, d'autre part la périphérie est combinée avec la masse de la brique.

Pour effectuer de tels prélèvements, nous avons utilisé un matériel de dentiste avec des outils diamantés. L'opération s'effectue à sec.

Nous avons également essayé de faire une séparation magnétique dans un champ magnétique élevé en milieu alcoolique. Il s'est avéré impossible d'obtenir uniquement les particules métalliques magnétiques. Les inclusions prélevées sont alors broyées puis passées aux rayons X et analysées chimiquement.

1. - Analyses chimiques

Nous avons analysé en partie les inclusions de l'échantillon 5 954. Ces inclusions noires légèrement magnétiques se détachent facilement de la masse. Après broyage, la poudre obtenue est brun rouge.

Dans cette inclusion, nous avons trouvé :

- SiO ₂	10 %
- Fe ⁰	2 %
- Fe ⁺⁺	16.5 %
- Fe ⁺⁺⁺	32.5 %
- CaO	2 %

2. - Clichés de rayons X

L'interprétation des clichés est assez difficile, car nous avons de nombreuses raies.

Nous avons pu voir nettement les raies de l'hématite. Par contre, il nous est impossible de détecter le fer métallique et la magnétite en quantités trop faibles.

IV. - CONCLUSIONS

De cette étude, il ressort que les inclusions catalysant la décomposition de l'oxyde de carbone sont constituées principalement d'hématite, de magnétite et de fer métallique. Ce fer métallique recouvert d'oxydes a résisté à l'atmosphère du four de cuisson.

Les grains d'hématite et de magnétite ne réagissent que lentement avec les éléments majeurs de la brique : silice et alumine, et la durée de cuisson est trop courte pour assurer leur disparition.

Les méthodes de travail actuelles nous permettent donc de mettre en évidence le fer métallique et les oxydes libres mais non d'étudier le phénomène de diffusion du fer dans la brique réfractaire. Ce phénomène de diffusion entraîne simultanément la disparition du fer libre.

Nous espérons aborder ce problème par la suite au moyen de la microsonde de CASTAING.

CHAPITRE III

Détermination du fer métallique dans un produit réfractaire de cuves de hauts-fourneaux

Après avoir mis en évidence la présence de fer métallique dans un réfractaire après cuisson, nous avons essayé de le déterminer quantitativement.

Nous inspirant de travaux antérieurs (x), nous avons mis au point une méthode de dosage de faibles quantités de fer métallique dans un produit réfractaire de cuves de hauts-fourneaux.

Nous avons contrôlé cette méthode par une méthode récemment mise au point par PERROT.

(x). - Plusieurs méthodes de dosage de fer métallique furent étudiées dans les Laboratoires de Chimie Minérale de Monsieur le Doyen J. AUBRY.

par F. MARION (Méthode au thiocynoargentate d'ammonium)

par P. BOURRET et O. EVRARD (Méthode au bromoferrate)

par PERROT (Méthode au chlorure mercurique en milieu alcoolique)

I. - METHODE AU THIOCYANOARGENTATE D'AMMONIUM

1. - Principe

Le réactif au thiocyanate d'ammonium (31) fait passer sélectivement le fer métallique en solution sous forme de complexe.

Après destruction des thiocyanates par l'acide sulfurique concentré, et l'acide nitrique fumant, l'hydroxyde ferrique est précipité à l'ammoniaque et le fer réduit à l'état de fer ferreux par le chlorhydrate d'hydroxylamine est dosé par spectrophotométrie d'absorption à l'orthophénantroline.

2. - Réactifs

a) réactif au thiocyanate d'ammonium

120 g. $\text{NH}_4 \text{SCN}$	}	pour 1 litre de solution pH = 4.5
40 g. AgSCN		
40 g. $\text{NH}_4 \text{Cl}$		
8 g. NaCH_3COO		
8 g. HCH_3COO		

b) thiocyanate d'ammonium à 50 g. par litre

c) acide sulfurique $d = 1.83$

d) acide nitrique fumant $d = 1.52$

e) ammoniaque $d = 0.88$

f) bleu de bromothymol. Solution à 0.02 %

g) solution aqueuse ammoniacale à 10%

h) acide chlorhydrique au tiers

i) solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10%

j) solution fraîche d'orthophénanthroline à 1% dans l'acide acétique (1 : 1)

k) acétate d'ammonium à 10%

3. - Mode opératoire

Poudre passant au tamis module 20 (A. F. NOR -80 microns). Cette poudre est obtenue par broyage au vibro-broyeur. (Le pot de broyage est en carbure de tungstène et ne risque pas de contaminer l'échantillon par du fer métallique).

Prise d'essai

5 à 20 g. d'échantillon préalablement séchés à l'étuve à 110°C.

Attaque

Attaquer la prise d'essai à froid dans un bécher de 250 ml placé sur un agitateur magnétique par 50 ml de réactif (a). La durée de l'attaque est voisine de 30 minutes. Lorsque celle-ci est terminée, filtrer sur creuset filtrant de porosité 3, laver d'abord avec 30 ml d'une solution de thiocyanate d'ammonium (b), puis par 30 ml d'eau distillée. Faire alors passer le filtrat dans un bécher de 1 000 ml. Ajouter 30 ml d'acide sulfurique (c), puis lentement, 20 ml d'acide nitrique (d). Aller jusqu'à siccité puis reprendre par de l'eau distillée. Ajouter ensuite 5 ml d'acide nitrique (d) et porter à ébullition.

La solution étant à ébullition, précipiter l'hydroxyde ferrique à l'ammoniaque (e) après avoir ajouté du bleu de bromothymol (f). Filtrer sur papier, laver 2 à 3 fois par une solution ammoniacale (g), puis 2 à 3 fois à l'eau chaude.

Redissoudre le précipité par l'acide chlorhydrique au tiers bouillant (h). Laver plusieurs fois à l'eau chaude. Placer la solution chlorhydrique dans un ballon de 100 ml.

Spectrophotométrie d'absorption

(méthode à l'orthophénantroline)

Transférer une prise aliquote dans un ballon jaugé à 100 ml. Ajouter 2 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine (i), 5 ml d'orthophénanthroline (j), 2 ml d'acétate d'ammonium (k), 2 ml d'ammoniaque (e) puis diluer à 100 ml. Laisser reposer 15 à 20 minutes, puis mesurer les densités optiques au spectrophotomètre à 510 nanomètres . Se reporter aux courbes d'étalonnage pour calculer la teneur en fer métallique.

Remarque I

Il est nécessaire de faire un essai à blanc pour chaque série d'essais.

Remarque II

Etant donné les faibles teneurs en fer métallique, on peut ajouter un entraîneur (Al^{+++}) lors de la précipitation de l'hydroxyde ferrique à l'ammoniaque.

4. - Résultats

A) Teneur en fer métallique de divers réfractaires

Cette méthode fut utilisée pour la détermination du fer métallique dans de nombreux réfractaires de cuves de hauts-fourneaux sensibles et insensibles à l'oxyde de carbone. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux IV - V - VI.

Dans les réfractaires cuits autres que ceux de kaolin et de sillimanite, les teneurs sont de l'ordre de $3 \times 10^{-3} \%$ (tableau IV)

Dans les produits avant cuisson (tableau V) les teneurs sont de l'ordre de $2.5 \times 10^{-2} \%$ c'est à dire 10 fois plus importantes qu'après cuisson.

Dans les briques de kaolin et de sillimanite qui sont totalement insensibles à l'oxyde de carbone, les résultats sont variables (tableau VI)

brique de kaolin

Les teneurs sont de l'ordre de $2.5 \times 10^{-2} \%$ c'est à dire 10 fois plus importantes que celles des autres briques.

brique de sillimanite

Les teneurs sont sensiblement égales aux teneurs des autres briques.

B) Etude de la répartition du fer métallique dans une brique argileuse sensible à l'oxyde de carbone.

Nous avons essayé de voir la répartition du fer métallique dans une brique sensible argileuse. Nous avons donc découpé 27 carottes dans la brique (figure 2) et dans chaque carotte, nous avons déterminé le fer métallique.

De cette étude, il ressort que les teneurs en fer métallique sont légèrement plus faibles aux angles de l'échantillon 0.49 mg de fer métallique pour 20 g de réfractaire que dans le reste de la brique 0.75 mg.

II. - METHODE AU CHLORURE MERCURIQUE

Cette méthode russe (33) modifiée par PERROT (32) a été utilisée pour contrôler les résultats obtenus par la méthode précédente.

1. - Principe

Les solutions alcooliques de chlorure mercurique et de salicylate de sodium dissolvent sélectivement le fer métallique. Ce dernier est alors déterminé dans la solution par spectrophotométrie d'absorption à l'acide sulfosalicylique.

2. - Réactifs

- a) ammoniacale $d = 0.91$
- b) solution de sulfate salicylique d'ammonium
- c) solution tampon d'acétate de sodium dans l'acide chlorhydrique au quart.
- d) acide chlorhydrique au demi.
- e) solvant : dissoudre 2.5 g. de chlorure mercurique et 3 g. de salicylate de sodium dans du méthanol ou de l'éthanol.

3. - Mode opératoire

Attaque

5 à 20 g. de réfractaire passés au tamis module 20 sont attaqués dans une fiole surmontée d'un réfrigérant , par 50 ml de solvant (e), à ébullition. La durée de l'attaque est d'environ 20 minutes. Après refroidissement on filtre sur creuset filtrant de porosité 3 puis on place le filtrat dans un ballon de 100 ml.

Spectrophotométrie d'absorption

Transférer une prise aliquote dans un ballon de 100 ml, ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique (d) et agiter. Ajouter ensuite 10 ml de la solution de sulfate salicylique d'ammonium (b), puis 10 ml de la solution tampon (c), puis compléter à 100 ml par de l'eau distillée. Laisser reposer 10 à 15 minutes puis mesurer les densités optiques au spectrophotomètre à 425 nanomètres. Se reporter aux courbes d'étalonnage pour déterminer la teneur en fer métallique.

Remarque I

Il est nécessaire de faire un essai à blanc pour chaque série d'essais.

Remarque II

Quelquefois, le produit argileux donne une coloration avec l'alcool due aux matières organiques. On peut détruire cette coloration en ajoutant quelques gouttes d'eau oxygénée, et en portant à ébullition.

On peut également faire un essai à blanc : de cette façon :

attaquer une prise d'essai analogue par 50 ml d'alcool à chaud durant 20 minutes, puis faire une colorimétrie comme précédemment.

4. - Résultats

Les résultats obtenus sont sensiblement identiques à ceux obtenus par la méthode précédente. Quelques teneurs sont données dans le tableau IV.

III. - CONCLUSIONS

Nous pouvons dire que le fer métallique se trouve en très petites quantités dans les produits réfractaires de cuves de hauts-fourneaux.

Au cours de la cuisson, la presque totalité est oxydée ou combinée, puisqu'il ne reste plus que le dixième du fer métallique.

Dans les briques de kaolin, insensibles à l'oxyde de carbone, les teneurs sont au moins aussi élevées que dans les autres briques sensibles.

Dans aucun cas, il ne semble y avoir de relation entre la teneur en fer métallique et la réactivité à l'oxyde de carbone. La nature de ce fer et sa position dans le réfractaire sont les éléments les plus importants.

CHAPITRE IV

Détermination des oxydes de fer libres dans un réfractaire de cuves de hauts-fourneaux

Nous avons essayé de déterminer quantitativement les oxydes de fer libres dans une brique réfractaire de cuves de hauts-fourneaux, par deux méthodes :

- Réduction sélective des oxydes de fer libres en atmosphère oxydo-réductrice - hydrogène vapeur d'eau -

- Réduction des oxydes de fer libres par l'oxyde de carbone pur.

Dans l'une ou l'autre des méthodes, nous avons rencontré de nombreuses difficultés et les valeurs obtenues doivent être inférieures aux valeurs réelles.

I. - REDUCTION SELECTIVE DES OXYDES DE FER LIBRES EN ATMOSPHERE OXYDO-REDUCTRICE -HYDROGENE VAPEUR D'EAU -

I. - Réduction

Principe

L'échantillon à réduire est placé à l'intérieur d'un four dans lequel circule un mélange hydrogène vapeur d'eau. L'hydrogène se sature en vapeur d'eau par barbotage dans l'eau d'un saturateur maintenu à température constante.

Pour obtenir des résultats corrects, plusieurs points sont à respecter (MARION).

- la composition du mélange gazeux doit être constante et homogène.
- les produits réduits doivent subir une trempe efficace.

Appareillage (figure 3)

Nous utilisons un appareil semblable à celui de F. MARION
(34)

Hydrogène

L'hydrogène commercial est désoxygéné par passage à 500°C sur du cuivre électrolytique réduit. Son débit est maintenu constant par une soupape à phtalate de butyle.

Saturation du gaz (figure 4)

L'hydrogène purifié barbote successivement dans trois colonnes remplies d'eau qui communiquent entre elles et qui sont alimentées en eau par un siphon. Il passe ensuite dans une dernière colonne vide qui arrête les entraînements vésiculaires. Ce saturateur est plongé dans un thermostat à bain de glycérine. Un tel appareil ne permet que de faibles débits (0,5 litre/heure)

Four

A la sortie du saturateur se trouve un four possédant une régulation du type CHEVENARD. Le gaz est maintenu à une température de 110°C entre le saturateur et le four à l'aide d'un cordon chauffant.

Trempe (figure 5)

La partie extérieure du tube laboratoire est maintenue à 110°C à l'aide d'un manchon chauffant amovible. Lors de la trempe, nous enlevons ce manchon et arrosons le tube avec de l'eau froide. Une arrivée d'azote R à l'extrémité du tube empêche l'entrée d'air qui réoxyderait les produits de la réaction pendant le refroidissement.

Teneur en hydrogène

Le mélange gazeux est à la pression atmosphérique. Nous aurons donc :

$$P_{\text{atm}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}_v}$$

$$\text{H}_2\% = 100 \left(\frac{P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}_v}}{P_{\text{atm}}} \right)$$

2. - Résultats expérimentaux

Soit X la teneur en fer métallique obtenue.

x la teneur en fer métallique initiale

y la teneur en fer sous forme d'oxyde.

Nous avons alors $y = X - x$

A) Conditions opératoires

Au cours de nos essais, nous nous sommes placés dans le domaine de réduction sélective des oxydes de fer libres donné par P. BOURRET(35).

La température du four est maintenue constante à 960°C et la teneur en hydrogène à 70%.

B) Résultats

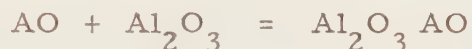
Dans ces conditions de réduction, la quantité X de fer métallique est toujours inférieure ou égale à la quantité x. Il y a donc réaction entre les oxydes de fer libres, le fer métallique et les éléments majeurs du réfractaire : silice et alumine.

En effet, dans ce domaine de réduction des oxydes libres, nous sommes dans une zone de stabilité de la fayalite et de l'hercynite. Deux réactions se font simultanément dans cet essai :

- une réaction gaz solide



- réactions solide - solide



Il semble qu'à cette température, les réactions solide-solide l'emportent sur les réactions gaz-solide.

Nous avons alors combinaison des oxydes de fer libres avec la silice et l'alumine.

Pour pallier à cela, plusieurs solutions sont possibles :

a) se placer dans le domaine de réduction de l'hercynite et faire des essais de courte durée à des températures de 1000°C.

b) ralentir la vitesse de formation de la fayalite et de l'hercynite en effectuant la réduction à basse température (500°C).

c) réduire sélectivement l'oxyde ferrique en magnétite à basse température (500°C). VAYSSIERE (36) a montré dans sa thèse que la vitesse de formation de la fayalite et de l'hercynite est lente devant la vitesse de réduction de l'oxyde ferrique en magnétite.

Actuellement, des essais sont en cours dans ces trois voies et seront poursuivis.

II. - REDUCTION ET CARBURATION DES OXYDES DE FER LIBRES PAR L'OXYDE DE CARBONE A BASSE TEMPERATURE

1. - Principe

L'échantillon à réduire est placé à l'intérieur d'un four dans lequel circule de l'oxyde de carbone pur.

Pour avoir des résultats reproductibles, plusieurs conditions sont nécessaires :

- l'oxyde de carbone doit être purifié.
- le débit doit être constant.
- le produit réduit et carburé doit subir une trempe pour conserver les produits de réduction et de carburation.

2. - Appareillage

Système de purification

L'oxyde de carbone commercial passe successivement dans quatre colonnes, une colonne remplie de charbon actif qui retient les métaux carbonyles ($\text{Fe}(\text{CO})_5$ - $\text{Ni}(\text{CO})_4$), une colonne remplie de potasse en pastilles qui absorbe le gaz carbonique, une colonne d'actigel qui retient l'humidité.

Deux impuretés de l'oxyde de carbone ne sont pas éliminées : l'azote et l'hydrogène.

Four

Dès la sortie de l'épuration le gaz est dirigé vers un four à régulation du type CHEVENARD. Il est ensuite évacué après passage dans le four vers une cheminée. Ce four est mobile ce qui permet de contrôler facilement le comportement de l'échantillon au cours de l'essai. On peut également faire des trempes sous oxyde de carbone.

3. - Résultats expérimentaux

A) Conditions opératoires

Le produit réfractaire est placé dans une nacelle en argent laquelle se trouve dans une nacelle en cuivre contenant de l'oxyde de calcium. Cet oxyde de calcium déplace l'équilibre $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ vers la droite en absorbant le gaz carbonique formé. Le débit gazeux est environ de 2 litres heure.

A 410°C, des expériences préliminaires ont montré qu'une durée de 6 heures est suffisante. En effet, des temps de 24, 48 heures n'apportent que de très légères modifications aux résultats.

B) Résultats

Les essais furent effectués sur différents produits réfractaires cuits et non cuits, briques de kaolin et de sillimanite. Les résultats sont donnés dans le tableau VII.

Dans tous les produits examinés, nous avons trouvé des oxydes de fer libres excepté dans les briques de kaolin.

4. - Conclusions

Toutes les briques réfractaires de cuves de hauts-fourneaux semblent contenir des oxydes de fer libres sauf les briques de kaolin qui sont insensibles à l'oxyde de carbone.

La présence d'oxydes de fer libres est une condition nécessaire pour la dissociation de l'oxyde de carbone, mais l'éclatement de la brique dépend plus de la localisation des catalyseurs que de leur quantité.

CHAPITRE V

Conclusions

Par plusieurs techniques, nous avons réussi à mettre en évidence les catalyseurs de décomposition de l'oxyde de carbone présents dans un réfractaire de cuves de hauts-fourneaux.

Ces catalyseurs sont : fer métallique
 hématite et magnétite.

Le fer métallique se trouve en quantité très faible dans tous les produits réfractaires de cuves de hauts-fourneaux. Ce fer n'occupe pas de position privilégiée. Il n'existe aucune relation entre la quantité de fer métallique et la réactivité à l'oxyde de carbone. La présence de fer métallique n'est pas une condition suffisante pour la dissociation de l'oxyde de carbone.

Certains réfractaires ne contiennent pas d'oxydes de fer libres (briques de kaolin). La présence d'oxydes de fer libres est donc une condition nécessaire pour la dissociation de l'oxyde de carbone, mais la désagrégation de la brique dépend plus de la localisation de ces oxydes.

Pour tous les catalyseurs (fer métallique et oxydes libres) la localisation est prépondérante.

DEUXIEME PARTIE

Inhibition de la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone dans un réfractaire de cuves de hauts-fourneaux

INTRODUCTION

Le deuxième but de notre étude fut de rechercher des moyens d'inhibition de la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone dans les réfractaires de cuves de hauts-fourneaux.

De nombreux auteurs se sont penchés sur ce problème.

Cette inhibition peut se faire de diverses manières :

L'inhibiteur peut se trouver dans le gaz. Pour la plupart des chercheurs, les composés chlorés et sulfurés sont des inhibiteurs puissants (hydrogène sulfuré).

L'ammoniac , le cyanogène arrêtent également plus ou moins la décomposition (37 à 41)

L'inhibiteur peut se trouver également dans la phase solide. En effet, on peut traiter le catalyseur par des composés chlorés ou sulfurés. C'est ainsi que de nombreux brevets existent à l'étranger (42 à 45).

Dans notre étude, nous avons cherché à éliminer les catalyseurs présents dans le réfractaire par deux procédés :

- recuit en phase gazeuse qui assure la combinaison des catalyseurs avec les éléments majeurs du réfractaire.

- imprégnation par un réactif chimique dissolvant sélectif du fer métallique et contenant des corps inhibiteurs de la décomposition de l'oxyde de carbone.

CHAPITRE I

Role de l'atmosphère de recuit

Les essais se déroulent en deux étapes .

- recuit en atmosphère contrôlée (hydrogène vapeur d'eau, azote vapeur d'eau, azote, air).

- essai à l'oxyde de carbone à 460°C.

1. - Principe

L'échantillon cylindrique est placé à l'intérieur d'un four dans lequel circule un mélange gazeux. Après un temps déterminé, l'échantillon est trempé puis passé dans l'appareil à oxyde de carbone.

2. - Appareillage

Recuit en atmosphère d'air ou d'azote

Nous utilisons un four possédant une régulation du type CHEVENARD. A l'intérieur du tube laboratoire circule l'azote. Cet azote est désoxygéné par passage sur du cuivre électrolytique, à 500°C.

Recuit en atmosphère hydrogène vapeur d'eau et azote vapeur d'eau.

Nous utilisons l'appareil décrit dans la première partie (figure 3) L'éprouvette est placée dans une nacelle en nickel.

Essai à l'oxyde de carbone

Nous utilisons également l'appareil décrit dans la première partie (figure 6). Le débit d'oxyde de carbone est d'environ 2 litres heure. L'échantillon se trouve dans une nacelle de cuivre ou d'aluminium contenant un peu d'oxyde de calcium.

3. - Echantillons

Ce sont des éprouvettes cylindriques de 20 mm de diamètre et de 12 mm de longueur. Celles-ci sont découpées dans l'eau avec des outils diamantés.

4. - Résultats expérimentaux

A) Recuit en atmosphère oxydo-réductrice hydrogène vapeur d'eau

a) domaine du protoxyde de fer

Le four est maintenu à 1050°C et la teneur en hydrogène est de 48%. Nous sommes dans la zone favorable pour la formation de la fayalite (SiO_2 2 FeO) et de l'hercynite (FeO Al_2O_3)

Les essais furent effectués sur des échantillons particulièrement sensibles (5 954 - 7 586) à l'oxyde de carbone. Au bout de 2 à 4 heures, ces échantillons sont pulvérisés à l'oxyde de carbone.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux VIII et IX et les photos 2 et 3.

Pour l'échantillon 5 954, un recuit de 40 heures est suffisant pour la désensibilisation.

Pour l'échantillon 7 586, un recuit de 24 heures est suffisant.

Dans les deux cas, l'échantillon initialement blanc ou jaunâtre devient violacé après le recuit en atmosphère oxydo-réductrice.

Le traitement par l'oxyde de carbone ne modifie plus sa couleur.

Remarque

Nous constatons que les temps de recuit nécessaires à la désensibilisation des échantillons sont différents. Ceci dépend essentiellement de l'histoire antérieure de la brique réfractaire. En effet, dans l'échantillon 5 954, les inclusions se détachent facilement de la masse alors que dans l'échantillon 7 586, elles sont déjà en partie combinées.

b) domaine de réduction des oxydes de fer libres et de la ferrite dicalcique (70% d'hydrogène)

70% d'hydrogène. - La température du four est maintenue à 1050°C et la teneur en hydrogène à 70%. Dans cette zone, nous réduisons les oxydes de fer libres et la ferrite dicalcique. Nous sommes toujours dans le domaine de stabilité de la fayalite et de l'hercynite.

Des essais furent effectués sur cinq échantillons particulièrement sensibles (5 952 - 5 953 - 5 954 - 5 955 - 7 586.)

La durée du recuit est de 48 heures, et celle de l'essai à l'oxyde de carbone de 24 heures.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau X et les éprouvettes se trouvent sur la photo 4.

Tous les échantillons sont devenus insensibles à l'oxyde de carbone.

77% d'hydrogène. - Nous sommes à la limite de réduction de la fayalite à 960°C, mais nous sommes toujours dans le domaine de stabilité de l'hercynite.

Deux séries d'essais furent effectués :

- { - recuit - 24 heures - 77% d'hydrogène - 960°C
- { - oxyde de carbone - 24 heures - 460°C

- { - recuit - 48 heures - 77% d'hydrogène - 1050°C
- { - oxyde de carbone - 48 heures - 460°C

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux XI et XII - et les éprouvettes sont sur les photos 5 et 6.

A 960°C, seule l'éprouvette 7 586 est devenue insensible à l'oxyde de carbone.

A 1050°C, toutes sont devenues insensibles, sauf la brique 5 954. Sa réactivité a pourtant diminué puisqu'il n'y a qu'un écaillage.

Remarque

Réactivité de la fayalite et de l'hercynite à l'oxyde de carbone.

Nous avons pensé qu'il serait bon de contrôler la réactivité de la fayalite et de l'hercynite à l'oxyde de carbone dans nos conditions expérimentales (oxyde de carbone purifié - 460°C).

Nous avons préparé ces deux corps suivant la méthode décrite par P. BOURRET, puis nous les avons soumis à l'oxyde de carbone.

Ces deux corps ont résisté à l'oxyde de carbone. Aucune augmentation de poids n'a été constatée, ni changement de teinte (tableau XIII).

B) Recuit en atmosphère azote vapeur d'eau

Nous avons pensé qu'une faible quantité de vapeur d'eau aurait favorisé la combinaison des oxydes de fer libres avec les constituants majeurs du réfractaire.

Nous n'avons jamais réussi à insensibiliser un échantillon même après des recuits de 148 heures à 1050°C.

C) Recuit en atmosphère neutre

La température du four est maintenue à 1050°C.

Même pour des essais de 148 heures, toutes les briques restent sensibles.

D) Recuit en atmosphère oxydante

a) température de 1050°C

A cette température, nous n'avons obtenu aucun résultat positif même après des recuits de 148 heures.

b) température de 1550°C

Des recuits de quelques heures nous ont permis de désensibiliser l'échantillon 5 954. Après un tel traitement, l'échantillon est totalement grésé. Ceci s'explique par sa forte teneur en alcalins (3.72%) qui favorise la formation de silicates fusibles.

E) Conclusions

De ces expériences de recuits en phase gazeuse, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- la désensibilisation est rendue possible par recuit en atmosphère oxydo-réductrice. Le fer métallique et les oxydes de fer libres se combinent aux éléments majeurs du réfractaire silice et alumine. Les composés obtenus sont alors insensibles à l'oxyde de carbone. Nous avons ainsi vérifié la non réactivité de certains composés tels que fayalite et hercynite. A 1050°C, les temps de recuit sont faibles. Pour un produit cru les temps seront encore plus faibles.

- la désensibilisation des réfractaires en atmosphère oxydante est possible à condition de cuire les produits à des températures supérieures à 1500°C et d'augmenter la durée de cuisson. Bien entendu, une sélection des argiles s'impose.

- A 1050°C, la désensibilisation en milieu neutre ou légèrement humide n'a pû être obtenue.

CHAPITRE II

Recherches d'agents chimiques inhibiteurs de la décomposition de l'oxyde de carbone dans les réfractaires de cuves de hauts fourneaux

Les essais s'effectuent en deux étapes.

- imprégnation de l'échantillon par le réactif inhibiteur et recuit en atmosphère oxydante.

- essai à l'oxyde de carbone à 460°C.

1. - Principe

L'échantillon cylindrique est imprégné à la température ambiante ou à chaud, sous vide ou à la pression atmosphérique par un réactif inhibiteur. Après l'imprégnation, l'éprouvette est recuite, un temps très court à 800 - 1000°C en atmosphère oxydante, puis soumise à l'oxyde de carbone.

2. - Imprégnation et Recuit

Les échantillons sont placés dans un bécher puis recouverts du réactif. Au bout d'un temps déterminé, ils sont retirés, puis recuits à 800 - 1000°C au four électrique (15 à 30 minutes).

Pour imprégner sous vide, nous plaçons l'échantillon au dessus d'un erlen à vide sur lequel est branchée une trompe à eau. Le réactif tombe goutte à goutte sur l'échantillon.

3. - Résultats expérimentaux

Les inhibiteurs se classent en trois catégories.

A) Inhibiteurs en phase aqueuse.

B) Inhibiteurs en phase non aqueuse.

C) Inhibiteurs en phase aqueuse avec tensio-actif.

Nous avons repris les mêmes échantillons que précédemment c'est à dire les échantillons 5 952 - 5 953 - 5 954 - 5 955 - 7 586.

A) Inhibiteurs en phase aqueuse.

Nous avons utilisé de nombreux réactifs chimiques en particulier ceux préconisés par SHEA : sulfate de cuivre, sulfate d'aluminium etc..., ainsi que l'acide phosphorique, la thioacétamide et le réactif au thiocynoargentate d'ammonium (tableau XIV).

Dans aucun cas, nous n'avons obtenu satisfaction. On pouvait à peine constater une diminution de la réactivité à l'oxyde de carbone.

L'acide sulfurique 1/1 donna des résultats positifs. En effet, il permit de désensibiliser l'échantillon 5 954. Après passage sur l'éprouvette, l'acide sulfurique contenait de petites quantités de fer, sans doute les oxydes de fer libres et le fer métallique dangereux. (tableau XV).

B) Inhibiteurs en milieu non aqueux

En travaillant en milieu non aqueux, nous avons pensé atteindre des pores beaucoup plus petits. En effet, la tension superficielle des solutions non aqueuses est nettement plus faible.

Nous avons donc imprégné les échantillons avec la solution d'alcool méthylique de bromure mercurique et de salicylate de sodium.

La composition de la solution est :

{	100 cc	méthanol
	10 g	bromure mercurique
	5 g	salicylate de sodium

Sa tension superficielle est d'environ 24 dynes /cm.

L'imprégnation peut se faire à la température ambiante ou à 80°C environ.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XVI
(photo 7).

Essais sur 5 954

Pour des durées d'imprégnation à la température ambiante supérieures à 14 heures, les résultats sont positifs.

Essais sur 5 955

Dans un essai la désagrégation est supprimée, dans l'autre elle est seulement diminuée.

Essais sur 7 586

Une imprégnation de 24 heures a rendu la brique insensible à l'oxyde de carbone.

C) Inhibiteurs en phase aqueuse avec tensio-actif

En comparant les essais précédents, il ressort que la tension superficielle des solutions joue un rôle important dans l'inhibition de la réaction de décomposition de l'oxyde de carbone.

Nous avons essayé de diminuer la tension superficielle du réactif au thiocynoargentate d'ammonium en ajoutant quelques gouttes d'un tensio-actif (teepol)

Les tensions superficielles des divers réactifs sont alors :

1. - réactif en phase non aqueuse	24 dynes/cm
2. - réactif en phase aqueuse avec 3 gouttes de teepol	27,6 dynes /cm
3. - réactif en phase aqueuse	37,6 dynes/cm

On peut constater que dans les tensions superficielles des deux premiers réactifs, il y a peu de différence.

Les essais furent effectués sur l'échantillon 5 955. Les résultats sont donnés dans le tableau XVII (photo 8).

Tous les échantillons sont restés intacts excepté le numéro 1. Ce dernier fut cassé en deux morceaux. Dans ce cas pourtant la réactivité a nettement diminué.

4. - Conclusions

Il est possible de désensibiliser certains produits réfractaires de cuves de hauts fourneaux par imprégnation d'un réactif chimique :

- solution d'alcool méthylique de bromure mercurique et de salicylate de sodium.
- acide sulfurique 1/1.
- solution au thiocynoargentate d'ammonium avec un tensio-actif (teepol).

La tension superficielle du réactif joue un rôle très important. Dans ces inhibitions le réactif inhibiteur doit jouer un rôle complexe :

- les réactifs spécifiques du fer métallique dissolvent le fer métallique sans toucher aux oxydes de fer libres. Ainsi l'interface fer/oxydes qui semble être dangereuse, est détruite.

- en éliminant le fer métallique, nous retardons la décomposition de l'oxyde de carbone car l'élément qui se carbure le premier est le fer métallique.

- nous apportons des corps inhibiteurs de la décomposition de l'oxyde de carbone qui empêchent la régénération des catalyseurs.

CHAPITRE III

Conclusions

Au cours de cette étude, nous avons montré qu'il était possible de désensibiliser un réfractaire de cuves de hauts fourneaux.

- par recuit du produit en atmosphère oxydo-réductrice à des températures relativement basses (domaine de stabilité de l'hercynite -1050°C) Les oxydes de fer libres et le fer métallique se combinent avec la silice et l'alumine pour donner des composés insensibles à l'oxyde de carbone.

= par imprégnation du produit réfractaire par des solutions dont les tensions superficielles sont aussi faibles que possible. Ces réactifs sont :

- solution d'alcool méthylique de bromure mercurique et de salicylate de sodium.

- réactif au thiocynoargentate d'ammonium avec un tensio-actif.

- acide sulfurique 1/1

TROISIEME PARTIE

Sensibilisation de produits réfractaires argileux
de cuves de hauts fourneaux

INTRODUCTION

Dans la première partie de ce travail, nous avons mis en évidence les catalyseurs de la décomposition de l'oxyde de carbone et nous les avons déterminés quantitativement.

Dans la seconde partie, nous avons montré qu'il était possible de désensibiliser certains produits réfractaires de cuves de hauts fourneaux.

Dans cette troisième partie, nous allons essayer de sensibiliser un échantillon insensible à l'aide des catalyseurs trouvés dans la première partie.

Notre étude se divise en deux chapitres :

Chapitre I . - Essais de laboratoire

Chapitre II. - Essais industriels

CHAPITRE I

Essais de laboratoire

1. - Principe

L'échantillon cylindrique est imprégné d'une solution contenant des ions ferreux ou ferriques. Par calcination en atmosphère oxydante, nous obtenons des oxydes libres et en atmosphère oxydo-réductrice, du fer métallique.

L'échantillon subit ensuite l'essai de sensibilité à l'oxyde de carbone.

2. - Conditions opératoires

a) échantillons

Ce sont des éprouvettes cylindriques de 20 mm de diamètre et 12 mm ou 50 mm de longueur.

b) imprégnation

Cette imprégnation s'effectue à la pression atmosphérique et à la température ambiante. Nous versons goutte à goutte sur l'éprouvette une solution titrée en ions fer.

Nous avons utilisé deux liquides d'imprégnation :

- solution aqueuse de nitrate ferrique.
- solution non aqueuse de nitrate ferrique. (éthanol-éther- acétone)

c) calcination

- atmosphère oxydante. Elle a lieu au four électrique, à l'air libre.
- atmosphère oxydo-réductrice. Nous utilisons l'appareil

MARION décrit précédemment.

Remarque

Il est nécessaire de calciner l'échantillon pour plusieurs raisons :

-sans calcination préalable, le tube laboratoire de l'appareil à réduction serait attaqué par les vapeurs nitreuses.

-la calcination chasse les vapeurs nitreuses qui risqueraient de perturber la catalyse.

-en calcinant en atmosphère oxydante, nous brûlons le carbone provenant des corps organiques.

3. - Résultats expérimentaux

Dans aucun cas, nous n'avons réussi à faire éclater un échantillon. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XVIII.

Les échantillons recuits en atmosphère oxydante sont couverts de carbone. Ce carbone diffus tapisse toutes les cavités du réfractaire. En effet, le fer se trouve à la périphérie de la cavité et le carbone peut se développer sans contrainte. Un tel catalyseur ne peut entraîner la désagrégation de la brique.

Les échantillons recuits en atmosphère oxydo-réductrice ne présentent aucune trace de carbone. Au cours du recuit, les oxydes de fer formés lors de la calcination se sont combinés aux constituants majeurs du réfractaire pour donner des composés insensibles à l'oxyde de carbone.

4. - Conclusions

Par ce procédé, nous obtenons des catalyseurs trop dispersés dans le réfractaire qui tapissent les cavités à l'intérieur du produit. Ils provoquent la dissociation de l'oxyde de carbone avec formation de carbone très diffus qui ne peut entraîner la désagrégation du réfractaire.

L'oxyde de fer ainsi formé n'est pas localisé dans des sites où il peut provoquer l'éclatement du réfractaire.

CHAPITRE II

Essais industriels

Dans le chapitre précédent, le catalyseur était diffus dans le réfractaire, ici nous allons placer les différents catalyseurs en des points bien précis. La quantité de catalyseurs en un point donné sera supérieure ou égale à 100 mg.

Tous ces essais furent effectués à l'usine de SEZANNE de la Société Générale des Produits Réfractaires.

1. - Principe

Le catalyseur (Fe_{1-x}O , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe^0 , Pyrite) est introduit au cours du moulage du produit réfractaire, avant la cuisson.

Après cuisson, nous prèlevons une carotte à l'endroit marqué et nous la passons à l'oxyde de carbone à 460°C.

2. - Mode opératoire

C'est au cours de la mise en forme des briques que nous avons introduit nos différents catalyseurs. Lorsque le moule est à moitié rempli, nous déposons au centre et dans un angle les catalyseurs. Les endroits sont alors marqués à l'oxyde de chrome. Les briques suivent alors le cycle de cuisson normal : un séchage préalable, puis la cuisson dans un four tunnel.

3. - Différents catalyseurs introduits

Il y eut deux séries d'essais. Nous avons pris trois briques témoin pour chaque qualité de brique.

- Série I

La moitié des catalyseurs furent introduits dans des produits réfractaires titrant 42/45% Al_2O_3 . Nous les désignerons par des lettres majuscules. L'autre moitié dans des produits réfractaires titrant 35/40% Al_2O_3 . Nous les désignerons par des minuscules.

Voici un tableau indiquant les catalyseurs

Catalyseur	42/45% Al_2O_3 500 mg de produit en chaque point	35/40% Al_2O_3 100 mg de catalyseur en chaque point
Broyeur sensible	A	a
Broyeur insensible	B	b
Fer excarbonylé		c
Fer réduit par l'hydrogène	D	d
Fe_2O_3	E	e
$\overline{\text{Fe}_{1-x}\text{O}}$	F	
Pyrite	H	h

- Série n° 2

Tous les produits réfractaires titrent 40/42 % Al_2O_3 . Nous les désignerons par des chiffres.

Voici un tableau récapitulatif :

Argile rouge	1	2 x 1000 mg
Fe_2O_3	2	2 x 500 mg
Fe_3O_4 (600°C-48% H_2)	3	2 x 350 mg
Fe_1O (1050°C-48% H_2)	4	2 x 423 mg
Pyrite	5	2 x 1000 mg

4. - Résultats expérimentaux

A) Série - 1 -

Les échantillons sont des demi-cylindres de 50 mm de longueur et de 35 mm de diamètre. Nous avons coupé le cylindre en deux dans le sens de la longueur pour mieux observer la croissance du carbone.

Aspect initial des échantillons

Les briques de cette série présentent un aspect différent des briques normales; en particulier celles titrant 35/40% d' Al_2O_3 . Elles sont grisâtres. En effet, au cours de la cuisson, un incident tout à fait exceptionnel s'est produit. Les brûleurs au fuel, pour une raison inconnue, se sont éteints et le combustible s'est répandu dans le four. Ce n'est qu'au bout de quelques heures que la cuisson redevint normale. Il semble donc que l'atmosphère fut réductrice durant un certain temps, ce qui expliquerait les résultats obtenus lors de l'essai à l'oxyde de carbone.

Aspect après essai à l'oxyde de carbone

42/45% Al_2O_3

La durée de l'essai est de 24 heures à 460°C. Tous les échantillons A - B - D - E - F - sont cassés en deux morceaux par le carbone (tableau XIX) (photo 9).

L'échantillon - H - renfermant de la pyrite ne présente aucune fissure ni aucune trace de carbone. Les échantillons témoins ne présentent aucune trace de carbone.

35/40% Al_2O_3

Seul l'échantillon - b - contenant le corps broyant insensible à l'oxyde de carbone a réagi avec l'oxyde de carbone pour donner un léger dépôt de carbone. Toutefois, l'éprouvette demeura intacte.

Les échantillons - a - c - d - e - h - ne présentent aucune trace de carbone (tableau XIX)(photo 10).

Remarque. - L'incident fortuit de cuisson des briques de cette série met en évidence l'intérêt du milieu oxydo-réducteur.

B) Série - 2 -

Les échantillons sont des cylindres de 50 mm de longueur et 35 mm de diamètre.

Aspect initial des échantillons

Les briques présentent un aspect normal. Elles sont jaunâtres.

Aspect après essai à l'oxyde de carbone

La durée de l'essai est de 24 heures à 460°C. Tous les échantillons ont réagi avec l'oxyde de carbone. Les cinq éprouvettes sont brisées en deux parties (tableau XX)(photo 11).

CHAPITRE III

Conclusions

_____ Le fer métallique, les trois oxydes de fer libres, Fe_{1-x}O , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , et la pyrite sont susceptibles de catalyser la dissociation de l'oxyde de carbone.

Ils ne provoquent la désagrégation de la brique réfractaire que s'ils se trouvent en quantité appréciable en un point donné.

CONCLUSIONS GENERALES

Dans cette étude, nous avons montré que la dissociation de l'oxyde de carbone suivant la réaction $2 \text{CO}_g = \text{CO}_{2g} + \text{C}_s$ dans les réfractaires de cuves de hauts fourneaux est catalysée par la présence de fer métallique et d'oxydes de fer libres : hématite et magnétite.

La présence de fer métallique n'est pas une condition suffisante pour entraîner la dissociation de l'oxyde de carbone et la désagrégation de la brique.

La présence d'oxydes de fer libres est une condition nécessaire pour entraîner la dissociation de l'oxyde de carbone, mais non la destruction du réfractaire.

Nous avons montré également qu'il était pratiquement possible de désensibiliser un réfractaire sensible par deux méthodes :

- recuit en atmosphère oxydo-réductrice
- imprégnation de la brique par un réactif chimique.

Les différents catalyseurs ne provoquent la désagrégation de la brique que lorsqu'ils sont localisés en des points bien précis.

ANNEXE - I -

Analyse chimique des produits argileux et silico-argileux

Cette méthode est actuellement utilisée dans les Laboratoires de Réfractaires et Minerais de NANCY.

1. - Principe

- Perte par calcination

La perte par calcination est déterminée à 1050°C , par chauffage d'un échantillon de produit réfractaire.

- Silice

Un gramme de produit préalablement séché à l'étuve à 105°C subit un frittage au peroxyde de sodium aux environs de 350°C. Après reprise chlorhydrique la silice est insolubilisée perchlorique. Après calcination, on effectue une évaporation sulfurique - fluorhydrique et on obtient la silice par différence. Le résidu est alors désagrégué au bisulfate de sodium et ajouté au filtrat de la silice.

- Hydroxydes

Les hydroxydes sont précipités deux fois à l'ammoniaque dans le filtrat précédent, puis placés dans un ballon de 500 ml.

- Oxyde ferrique

L'oxyde ferrique est obtenu dans une prise aliquote par spectrophotométrie d'absorption à l'orthophénanthroline.

- Oxydes

250 ml de la solution des hydroxydes sont utilisés pour précipiter les hydroxydes à l'ammoniaque. Les hydroxydes sont ensuite calcinés à 1200°C.

- Titane

Les oxydes calcinés sont désagrégués au pyrosulfate de potassium et le titane est déterminé par spectrophotométrie d'absorption à l'eau oxygénée.

- Alumine

L'alumine est obtenue par différence :



- Chaux

La chaux est précipitée par l'acide oxalique puis déterminée par gravimétrie.

- Magnésie

La magnésie est précipitée par le phosphate diammonique, en milieu ammoniacal, puis déterminée par gravimétrie.

- Alcalins

Une autre prise d'essai est évaporée à sec avec les acides sulfurique et fluorhydrique pour le dosage des alcalins par spectrophotométrie de flamme.

Remarque

Cette méthode de dosage systématique est l'objet depuis quelque temps de critiques.

Actuellement, c'est la détermination de la silice qui attire le plus de controverses. De nombreux laboratoires préconisent la simple ou la double insolubilisation chlorhydrique (46 à 47). En effet, quelques laboratoires évitent l'emploi de l'acide perchlorique qui peut être dangereux si des précautions élémentaires ne sont pas prises. Ce refus d'utiliser l'acide perchlorique conduit à une insolubilisation incomplète en milieu chlorhydrique, ce qui oblige au dosage colorimétrique de la silice restant en solution (47-48).

La détermination de l'alumine par différence ne satisfait plus personne. A présent, elle peut être déterminée par gravimétrie avec la hydroxy-8-quinoléine ou par volumétrie avec l'E. D. T. A. (46-47).

La chaux et la magnésie font l'objet d'essais importants. C'est ainsi que M. CAPELLE (49) suggère la détermination de la magnésie par colorimétrie. La méthode repose sur la formation d'un complexe d'absorption $Mg(OH)_2$ - jaune thiazol, obtenu par l'addition d'un tampon alcalin et en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'alcool polyvinylique.

Dans les avant-projets de normes françaises et allemandes, la chaux est déterminée en milieu fortement alcalin par l'E. D. T. A. en présence de calcéine et la somme chaux + magnésie par l'E. D. T. A. en milieu ammoniacal en présence de méthyl thymol bleu comme indicateur.

La méthode d'analyse des matériaux réfractaires de silice, silico-argileux, et argileux fait actuellement l'objet des travaux du Comité Technique 33 de l'ISO auxquels participent plus particulièrement l'Allemagne, la France et la Grande Bretagne.

TABLEAU I

Analyses chimiques de produits réfractaires sensibles à l'oxyde de carbone

	5 952	5 953	5 954	7 586	5 955	5 946
P. F.	0.06	0.08	0.22	0.16	0.17	0
SiO ₂	65.34	61.70	55.95	54.70	50.60	48.70
Al ₂ O ₃	25.84	32.22	35.77	40.10	42.73	46.22
Fe ₂ O ₃	1.74	1.66	1.63	2.16	1.77	1.50
CaO	0.73	0.61	0.85	0.60	0.68	0.45
MgO	0.31	0.40	0.65	0.07	0.28	0.32
TiO ₂	1.60	1.32	1.26	1.84	1.92	1.88
Na ₂ O	0.50	0.25	0.28	0.09	0.15	0.07
K ₂ O	1.72	1.82	3.44	0.38	1.44	0.52
	Silico-argileux	argileux				

TABLEAU II

Analyses chimiques de produits réfractaires
insensibles à l'oxyde de carbone

	5 944	6 259	5 948	8 100
P. F.	0.07	0.05	0.	0.07
SiO ₂	61.30	54.60	54.40	53.06
Al ₂ O ₃	33.69	39.98	41.03	42.16
Fe ₂ O ₃	1.57	1.90	1.60	1.66
CaO	0.43	0.39	0.41	0.53
MgO	0.28	0.18	0.15	0.12
TiO ₂	1.64	2.12	2.13	1.64
Na ₂ O	0.08	0.11	0.07	0.10
K ₂ O	0.80	0.42	0.12	0.48

argileux

TABLEAU III

Analyses chimiques moyennes des briques
de kaolin et sillimanite insensibles à
l'oxyde de carbone

	Briques de kaolin	Briques de sillimanite
P. F.	0.06	0.12
Al_2O_3	43.19	61.84
SiO_2	52.96	34.76
Fe_2O_3	1.05	0.74
CaO	0.50	0.51
MgO	0.36	0.09
TiO_2	0.07	1.22
Na_2O	0.05	0.16
K_2O	1.79	0.39
	argileux	haute teneur en alumine

TABLEAU IV

Détermination du fer métallique
dans des réfractaires

	Méthode -I-	Méthode -II-
Insensibles		
6 262	2.1 x 10 ⁻³ % Fe ⁰	3.3 x 10 ⁻³ % Fe ⁰
6 264	2.1 "	3.3 "
6 259	2.0 "	
5 944	3.3 "	
5 948 _c	3.3 "	
5 948 _p	3.1 "	
sensibles		
5 945	3.5 "	
5 946	2.3 "	2.7 "
5 947	3.5 "	2.1 "
5 950	3.0 "	3.0 "
5 952	1.8 "	
5 953	2.8 "	
5 954	2.4 "	
6 182	1.3 "	
6 183	1.8 "	
6 184	3.0 "	

TABLEAU V

Détermination du fer métallique dans des
briques avant cuisson
(méthode I)

35-40% Al_2O_3	$2.6 \times 10^{-2}\%$ Fe^0
40-42% Al_2O_3	2.5 "
42-44% Al_2O_3	1.6 "

TABLEAU VI

Détermination du fer métallique dans des
briques de kaolin et de
sillimanite
(méthode I)

Briques de Kaolin		Briques de sillimanite	
6 993	$2.7 \times 10^{-2}\%$ Fe^0	6 992	$3.1 \times 10^{-2}\%$ Fe^0
7 543	2.9 "	7 980	$1.4 \times 10^{-3}\%$ Fe^0
7 544	2.2 "	7 982	4.0 "
7 545	0.6 "	7 984	1.2 "
7 546	1.3 "	7 986	4.4 "
7 547	1.5 "	8 068	5.8 "
7 548	1.5 "		
7 549	1.3 "		
7 550	4.6 "		
7 551	1.1 "		
7 552	1.2 "		

TABLEAU VII

Détermination des oxydes de fer
libres par l'oxyde de carbone

(pour 10 g. de réfractaire - atome de fer sous
forme d'oxydes libres)

Produits argileux et silico - argileux		Briques de kaolin	Briques de sillimanite	
<u>cuits</u>				
5 952(S)	2.12 mg Fe		6 992	0.40 mg Fe
6 262(I)	0.24 mg Fe		7 982	0.44 mg Fe
<u>non cuit</u>		Aucun		
40/42%	10.8 mg Fe	oxyde	7 984	0.24 mg Fe
<u>argiles</u>				
Ex	3.6 mg Fe		7 986	0.30 mg Fe
G	3.5 mg Fe		8.068	0.34 mg Fe

TABLEAU VIII

5 954	{	Recuit	-	1050°C	- 48 % H ₂
		CO	-	460°C	

Recuit H ₂ /H ₂ O _v		Essais à l'oxyde de carbone	
1. -	24 h	20 h	Quelques points de carbone
2. -	40 h	20 h	Intacte. Pas de carbone
3. -	44 h	20 h	Intacte. Pas de carbone
4. -	102 h	20 h	Intacte. Pas de carbone
5. -	152 h	20 h	Intacte. Pas de carbone

TABLEAU IX

7 586	{	Recuit	-	1050°C	- 48 % H ₂
		CO	-	460°C	

1. -	24 h	48 h	Intacte. Pas de carbone
2. -	42 h	48 h	Intacte. Pas de carbone
3. -	46 h	48 h	Intacte. Pas de carbone
4. -	96 h	48 h	Intacte. Pas de carbone

TABLEAU X

Recuit - 1050°C - 70% H₂
CO - 460°C

		Recuit	Essais à l'oxyde de carbone	
1. -	5 952	48 h	24 h	Intacte. Pas de carbone
2. -	5 953	48 h	24 h	Intacte. Pas de carbone
3. -	5 954	48 h	24 h	Intacte. Pas de carbone
4. -	5 955	48 h	24 h	Intacte. Pas de carbone
5. -	7 586	48 h	24 h	Intacte. Pas de carbone

TABLEAU XI

Recuit - 960°C - 77% H₂

CO - 460°C

	Recuit	Essai à l'oxyde de carbone	
1. - 5 952	24 h	24 h	Détruite
2. - 5 953	24 h	24 h	Détruite. Deux écaillages
3. - 5 954	24 h	24 h	Points de carbone sans écaillage
4. - 7 586	24 h	24 h	Intacte. Pas de carbone

TABLEAU XII

Recuit - 1050°C - 77% H₂

CO - 460°C

1. - 5 952	48 h	48 h	Intacte. Pas de carbone
2. - 5 953	48 h	48 h	Intacte. Pas de carbone
3. - 5 954	48 h	48 h	Détruite
4. - 5 955	48 h	48 h	Intacte. Pas de carbone
5. - 7 586	48 h	48 h	Intacte. Pas de carbone

TABLEAU XIII

Réactivité de la fayalite et de l'hercynite à
l'oxyde de carbone
à 460°C

	Préparation	Essais à l'oxyde de carbone	
Fayalite	préparée à 1050°C avec 50 % H ₂	114 h	Aucune réaction Aucun dépôt de carbone $P - P_0 = 0$
Hercynite	préparée à 1050°C avec 50 % H ₂	114 h	Aucune réaction Aucun dépôt de carbone $P - P_0 = 0$

TABLEAU XIV

Imprégnation par le réactif au
thiocyanoargentate d'ammonium

	Imprégnation	Essais à l'oxyde de carbone à 460°C	
5 953	19 jours . Temp. ambiante pression atm.	24 h	détruite
5 954	48 heures "	6 h	détruite
5 955	148 heures "	12 h	détruite

TABLEAU XV

Imprégnation par H_2SO_4 1/1

5 954	78 heures Temp. ambiante pression atm. 30 mn à 500°C	17 h	Intacte. Pas de carbone
5 954	Imprégnation sous vide 30 mn à 500°C	66 h	Intacte. Pas de carbone

TABLEAU XVI

Imprégnation par le réactif
au bromure mercurique

	Imprégnation	Essais à l'oxyde de carbone à 460°C
1. - 5 954	24 h Temp. ambiante pression atm. 15 mn à 1000°C	72 h Intacte. Pas de carbone
2. - 5 954	16 h Temp. ambiante pression atm. 15 mn à 1000°C	24 h Intacte. Pas de carbone
3. - 5 954	14 h Temp. ambiante pression atm. 5 mn à 800°C	24 h Intacte. Pas de carbone
4. - 5 955	48 h Temp. ambiante pression atm. 5 mn à 800°C	24 h Détruite. Brisée en deux
5. - 5 955	24 h Temp. ambiante pression atm. + 10 mn à ébullition 5 mn à 800°C	24 h Intacte. Pas de carbone
6. - 7 586	24 h Temp. ambiante pression atm. 5 mn à 800°C	24 h Intacte. Pas de carbone

TABLEAU XVII

Imprégnation par le réactif au
thiocyanoargentate d'ammonium
avec 3 gouttes de teepol

		Imprégnation		Essais à l'oxyde de carbone à 460°C	
1. -	5 955	48 h	Temp. ambiante pression atm. 15 mn à 800°C	24 h	Un écaillage
2. -	5 955	72 h	Temp. ambiante pression atm. 15 mn à 800°C	24 h	Intacte. Pas de carbone
3. -	5 955	96 h	Temp. ambiante pression atm. 15 mn à 800°C	24 h	Deux petits écaillages à la base de l'éprouvette
4. -	5 955	144 h	Temp. ambiante pression atm. 15 mn à 800°C	24 h	Intacte. Pas de carbone
5. -	5 955	148 h	Temp. ambiante pression atm. 15 mn à 800°C	24 h	Intacte. Pas de carbone

TABLEAU XVIII

	Imprégnation	Recuit	Essai à l'oxyde de carbone	
6 262 jaunâtre	Solution de nitrate ferrique 0.4 mg Fe ⁺⁺⁺	atmosph. oxydante 1 heure 1000°C atmosph. H ₂ /H ₂ O _v 48 heures 960°C 70% H ₂ violette	100 heures 460°C Aucune trace de carbone	Phase aqueuse
6 262 jaunâtre	Solution de nitrate ferrique 4 mg Fe ⁺⁺⁺	atmosph. oxydante 1 heure 1000°C atmosph. H ₂ /H ₂ O _v 94 heures 960°C 70% H ₂ violette	100 heures 460°C Aucune trace de carbone	
6 259 jaunâtre	Solution de nitrate ferrique 4 mg Fe ⁺⁺⁺	atmosph. oxydante 1 heure 1000°C brune	100 heures 460°C Traces de carbone diffus; d'échantil. est noir	
6 262 jaunâtre	nitrate ferrique dans éthanol 3.3 mg Fe ⁺⁺⁺	atmosph. oxydante 1 heure 1000°C	100 heures 460°C Traces de carbone diffu. d'échantil. noir	Phase non aqueuse
6 264 jaunâtre	nitrate ferrique dans acétone 100 mg Fe ⁺⁺⁺	atmosph. oxydante 1 heure 1000°C	100 heures 460°C Traces de carbone diffus. échantillon noir	

TABLEAU XIX

Série n° - I -

Essais de 24 heures à 460°C

Eprouvettes : demi-cylindres

1. - A	Détruite. 2 morceaux gros dépôt de carbone	1. - a	Intacte. Pas de carbone
2. - B	Détruite. 2 morceaux gros dépôt de carbone	2. - b	Intacte. Léger dépôt de carbone
		3. - c	Intacte. Pas de carbone
3. - D	Détruite. 2 morceaux gros dépôt de carbone	4. - d	Intacte. Pas de carbone
4. - E	Détruite. 2 morceaux gros dépôt de carbone	5. - e	Intacte. Pas de carbone
5. - F	Intacte. Dépôt de carbone		
6. - H	Intacte. Aucune trace de carbone	6. - h	Intacte. Pas de carbone

TABLEAU XX

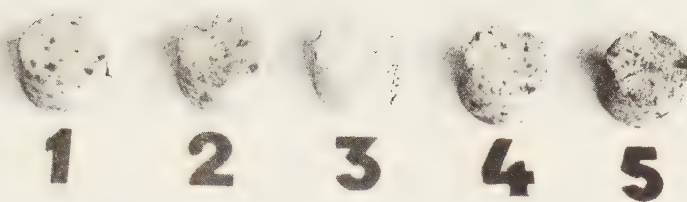
Série n° - 2 -
Essais de 24 heures
à 460°C

Eprouvettes = cylindres

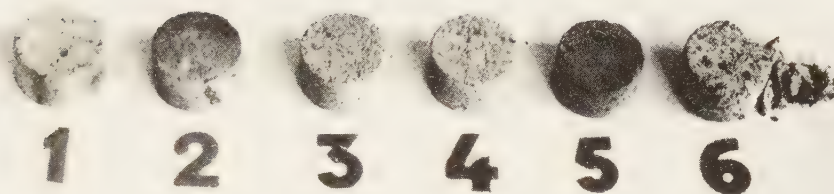
1. -	1	Détruite. Deux morceaux léger dépôt de carbone
2. -	2	Détruite. Deux morceaux gros dépôt de carbone
3. -	3	Détruite. Deux morceaux gros dépôt de carbone
4. -	4	Détruite. Deux morceaux gros dépôt de carbone
5. -	5	Détruite. Deux morceaux gros dépôt de carbone

REMARQUE

Les numéros 1.-, 2.-, 3.-, 4.-, 5.-, 6.- correspondent
à la numérotation des photographies.



1- Briques témoins



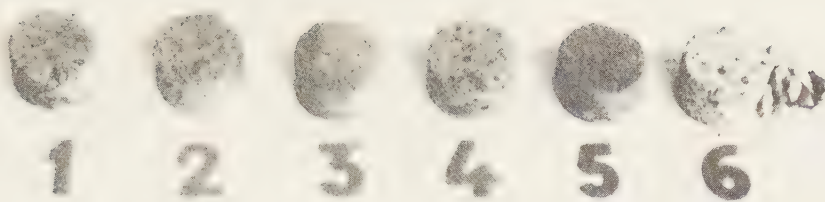
2- Recuit 1050°C - $48\% \text{H}_2$ - 24 à 152 h.

CO 460°C 20 h.



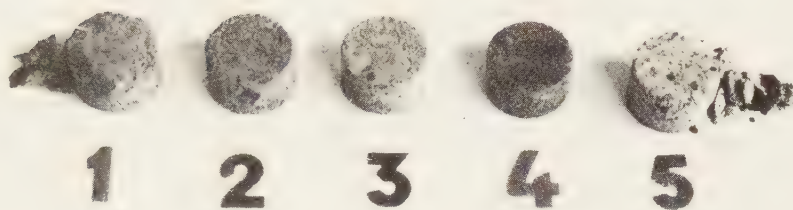
3- Recuit 1050°C - $48\% \text{H}_2$ - 24 h.

CO 460°C 48 h.



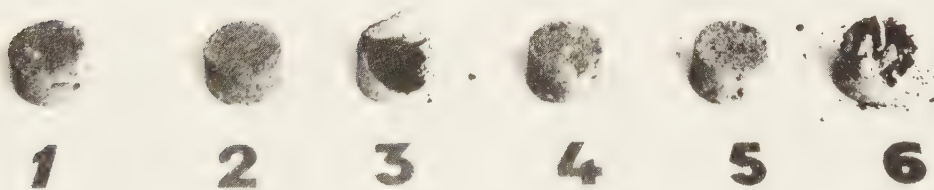
4-Recuit 1050°C - $70\% \text{H}_2$ - 48 h.

CO 460°C 24 h.



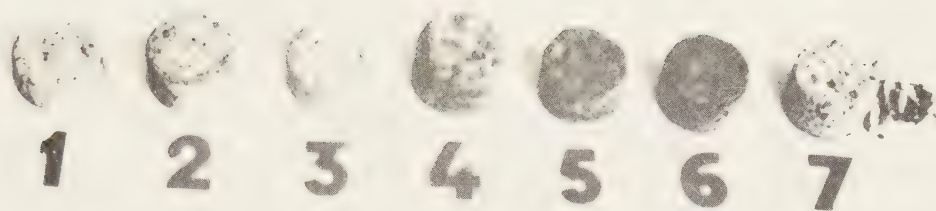
5-Recuit 960°C - $77\% \text{H}_2$ - 24 h.

CO 460°C 24 h.



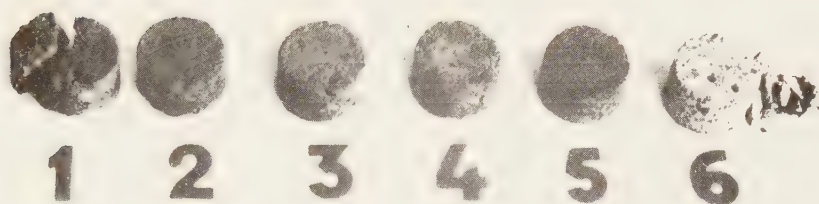
6-Recuit 1050°C - $77\% \text{H}_2$ - 48 h.

CO 460°C 48 h.



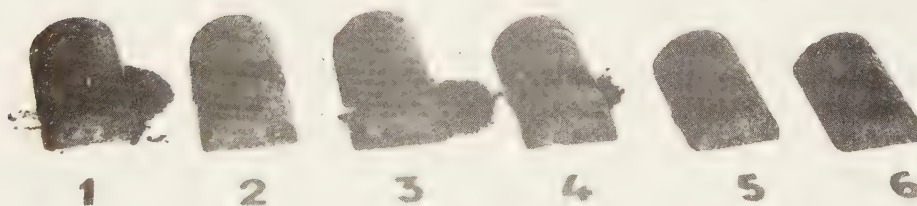
7- Réactif Hg Br_2 + alcool.

CO 460 C 24 h.



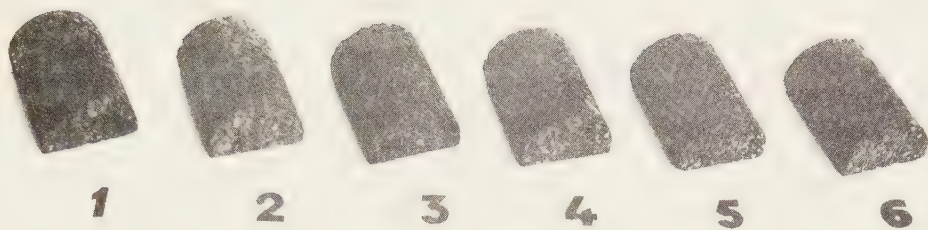
- 8 - Réactif MARION + tensio-actif.

CO 460 C 24 h.



9- Essais industriels . série 1 . (A,B...)

CO 460 C 24 h.



10 - Essais industriels, série 1 (a,b...).

CO 460°C 24 h .



11 - Essais industriels série 2.

CO 460C 24 h .

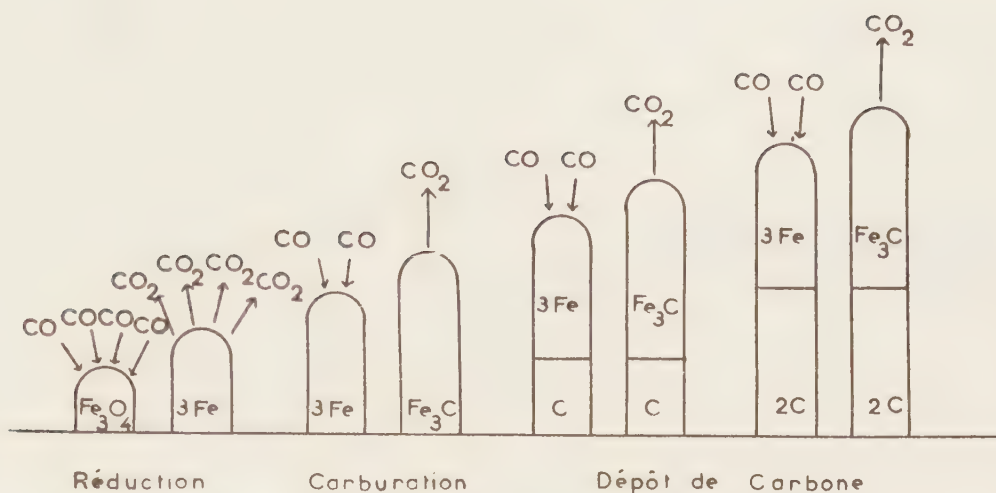
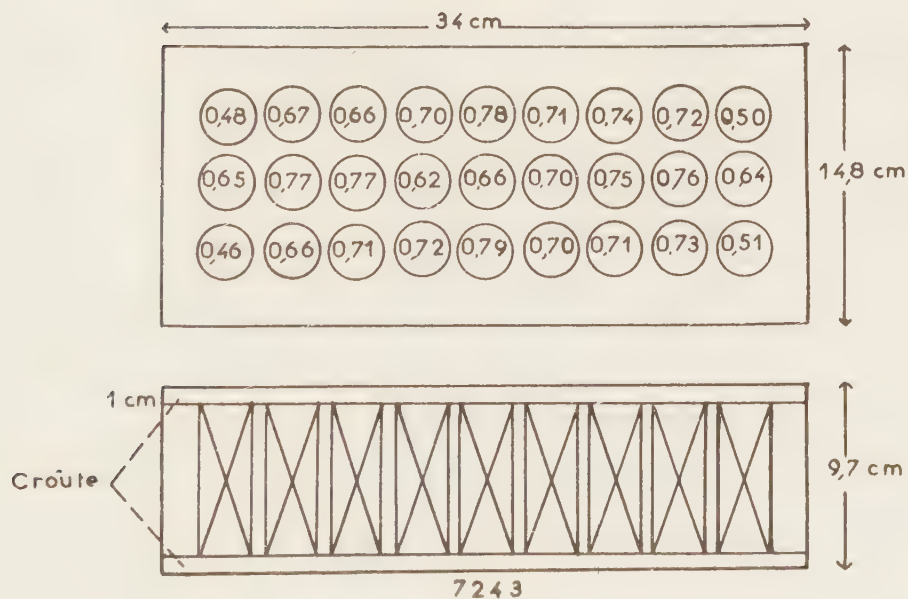


FIGURE 1 Mécanisme de formation du carbone
d'après RIGBY



Fer métal en mg, pour 20g de réfractaire

FIGURE 2

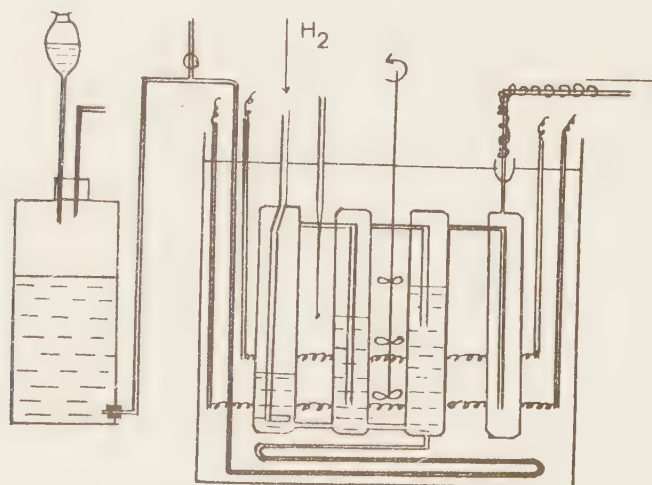
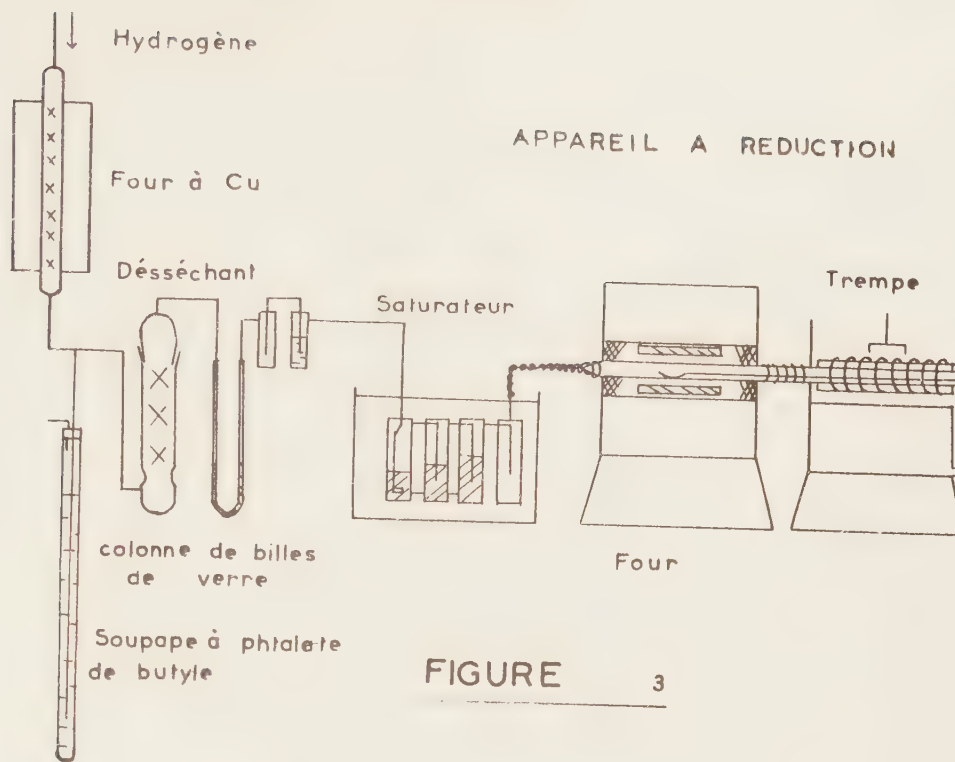
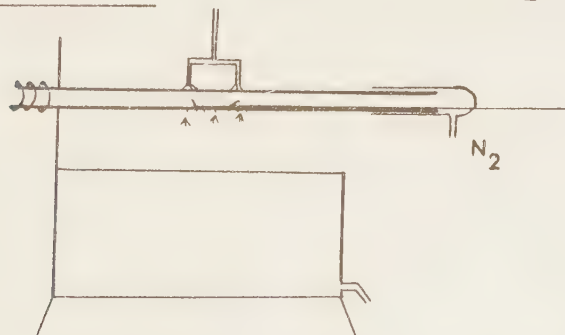


FIGURE 5 DISPOSITIF DE TREMPE



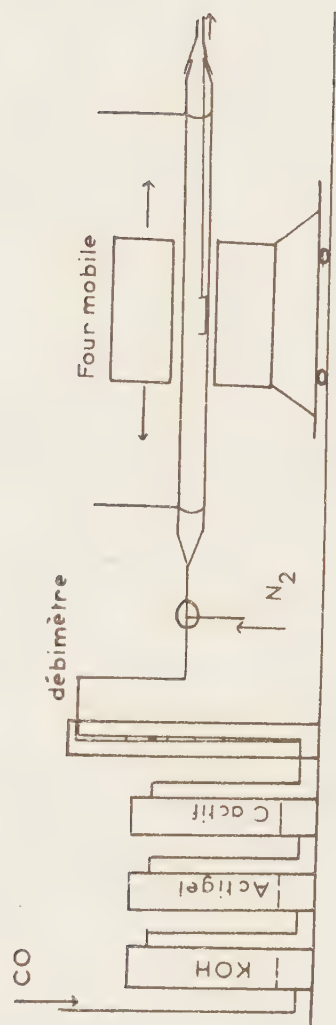


FIGURE 6 - APPAREIL A OXYDE DE CARBONE

BIBLIOGRAPHIE

1. - BELL L. - J. Chem. Soc. 1869, 22, p.249
2. - BOUDOUARD - Ann. Chim. Phys. 1901, 24, 5.
3. - EMETT - J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 5382
4. - HAGG - Z. Kristallogr. 1934, 89, 92
5. - MARION F.
FAIVRE R. - C. R. Acad. Sci. 1958, 247, 1118
6. - SENATEUR J. P.
FRUCHARD R. - Communic. Soc. Chim. Fr. 9.11.62
7. - JACK - Nature 1946, 158, 60- J. Iron. Steel
Inst. 1951, 169, 26.
8. - HENDRICKS - Z. Kristallogr. 1930, 74A, 534
9. - LOUW J. D.
VAN DEN BERG
FERREIRA
PIENAAR - J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 5899
10. - MALAN
LOUW
FERREIRA - Brennst. Chem. 1961, 7, 42.209
11. - BAUKLOHW
HIEBER G. - Z. anorg. allg. Chem. 1936, 226, 321
12. - CHATTERJEE B.
DAS R. P. - Nature 1954, 173, 1046
13. - DAVIS W. R.
SLAWSON R. J.
RIGBY G. R. - Nature 1953, 171, 756
14. - TUTIYA H. - Sci. papers. Inst. Phys. Res. Tokio
1929, 10, 69
15. - TAYLOR J. - J. iron. Steel. Inst. 1956, 184, 1.
16. - KEHRER V. J.
LEIDHEISER H. - J. Phys. Chem. 1954, 58, 550
17. - DAVIS W. R.
SLAWSON R. J.
RIGBY G. R. - Trans. Brit. Ceram. Soc. 56, n°2, 1957

18. - RADUSKHEVICH
LUK'YANOVICH - Zhur. Fiz.Khim. 26, 88. 95, 1952
19. - WALKER P. L.
RAKSZAWSKI J. F.
IMPERIAL G. R. - J. Phys. Chem. 1959, 63, 133
20. - OLMER F. - Thèse Strasbourg 1941
21. - BAHR H.
JESSEN V. - Chem. Ber 1933, 66, 1238
22. - HUI - Thèse Paris
23. - FLEUREAU B. - Thèse Paris 1954
24. - SCHENCK H.
MASCHLANKA W. - Archiv. für Eisenhüttenwes.
1960, 31, 271.
25. - SCHMITT B. - En cours de publication C. I. T. du
CDS
26. - HOWIE
MACKENZIE - Trans. Brit. Cer. Soc. 1947, 46,
161. 173
27. - LETORT Y. - Trabajos reunión intern. reactivida.
solidos. Madrid. 1956, 2, 323. 54
28. - LETORT Y.
SCHOENDOERFFER M. J. - Bull. SFC-Janv. Mars 1957 n° 34
29-42
29. - HALM L. - La construction rationnelle des
revêtements de hauts fourneaux,
Paris, Journée sur l'emploi des
Produits Réfractaires en sidérurgie,
10 décembre 1959
30. - SCHOENDOERFFER M. J. - CDS 1962, n° 4, 917. 946
31. - MARION F.
AUBRY J. - Chimie Analytique, Oct. 1959, 41, n° 10
32. - PERROT - Compte rendu à la Sté Chimique de
Nancy (1964)
33. - TKACHENKO N. S.
DAVIDENKO P. T.
DOBRAZHANKII A. V. - Zavods. Lab. 1963, 29 (5), 536. 538
34. - MARION F. - Thèse Nancy 1955

- 35. - BOURRET P. - Thèse Nancy
- 36. - VAYSSIERE P. - Thèse Nancy
- 37. - KLEMANTASKI - J. Iron. Steel. Inst. Juin 1952
171, n°2, 176.182
- 38. - HOGBERG E. - Jernkontorets. annler oct. 1954, 138
HEDEN 10, 655. 664.
- 39. - BERRY T. F. - J. Am. Ceram. Soc. 39, 9;308. 318, 1956
AMES
SNOW
- 40. - CHATTERJEE B. - Trans. Indian. Inst. Metals. 1959
DAS R. P. 12; 359. 362.
- 41. - SCHENCK H. - Archiv. für Eisenhüttenwes.
MASCHLANKA W. 1960, 31, 271.
- 42. - CHUFAROV - Bull. Acad. Sci. URSS classe. Sci. Tech.
ANTONOVA 1947 , 381. 389.
- 43. - SHEA - Steel 127, 74, 77. 78. 1950
- 44. - SHEA - Blast. Furnace. Steel. Plant. 39(3),
333. 336. 1951.
- 45. - KYORITSU - Brevet japonais 7739, 1962
- 46. - BARON J. - Bull. Soc. Fr. Ceram. n° 58, janv. Mars
DEBRAS-GUEDON 1963
KIEHL J. P.
- 47. - Projet de remaniement des normes DIN 51 070 et 51 071
" Analyse des matières premières et des matériaux céramiques"
Traduction CNERC n° 4507
- 48. - BENNETT H. - Trans. Brit. Ceram. Soc. 61, 433, 1962
EARDLEY R. P.
HAWLEY
- 49. - CAPELLE - Document AFNOR B 49-400
Doc 82

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

- STRUCTURE ET COMPOSITION CHIMIQUE
DES ARGILES.

Vu et approuvé

NANCY le 10 Juin 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer

NANCY le 11 Juin 1964

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

